

## $C_2D_2^{2+}$ における異性化反応：

### オージェ電子-イオン同時計測によるアプローチ

(分子研) 繁政英治、彦坂泰正、金安達夫、伏谷瑞穂、菱川明栄

**【序】** アセチレンに代表される水素原子を含む多原子分子の高励起状態においては、分子内での水素移動が高速で進行し、競合する他の過程を抑圧することによって反応過程の主経路が決定づけられることが知られている[1]。アセチレン-ビニリデン異性化反応は、このような反応の典型例として広く興味を持たれており、中性種はもとより、イオン種における異性化反応の研究が高強度レーザーや放射光を利用して近年精力的に行われている[2, 3]。本研究では、重水素化アセチレン2価イオン $C_2D_2^{2+}$ におけるアセチレン-ビニリデン異性化反応について、その電子状態依存性を調べることを目的として、オージェ電子-イオン同時計測法を用いた実験を行った。

**【実験】** 実験は、分子科学研究所、極端紫外光研究施設、UVSORのビームラインBL4B

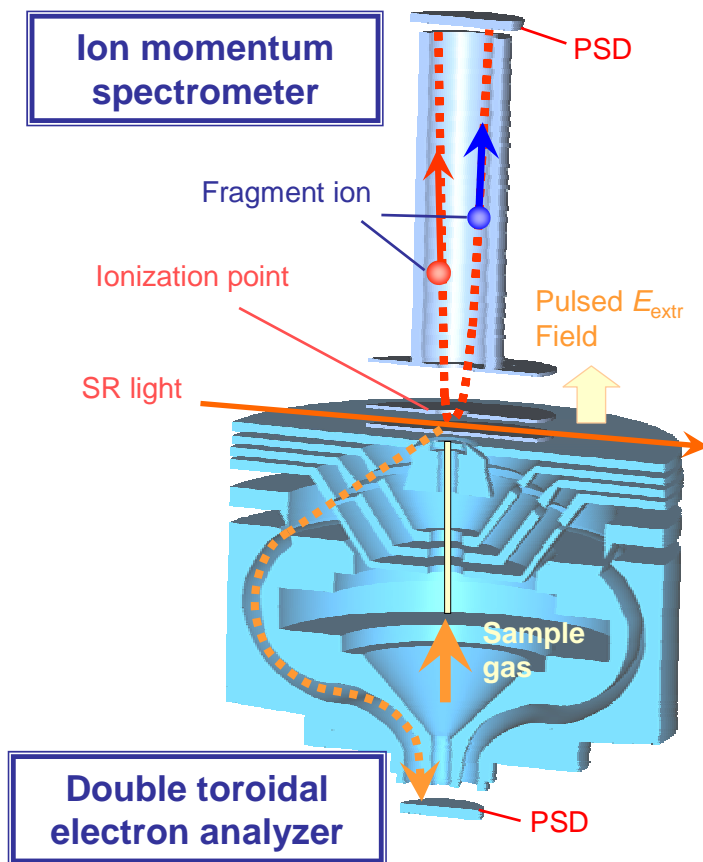


図1. 電子・イオン同時計測装置の概念図

において行われた。図1に本研究で用いた電子-イオン同時計測装置の概念図を示す。同時計測装置は、ダブルトロイダル型電子分析器とイオン運動量分析装置から構成され、どちらも二次元検出器で終端されている。単色化された軟X線をアセチレンガス( $C_2D_2$ )に照射し、炭素の1s内殻電子をイオン化する。その脱励起過程で放出されるオージェ電子は、電子分析器によりエネルギー分析される。オージェ電子の検出信号をトリガーとして、イオン化領域に高圧パルス電場を印加し、3次元イオン運動量分析器の飛行管に生成イオンを押し込む方式により、電子とイオンの相関情報を得た。

**【結果と考察】**軽元素からなる分子の内殻正孔状態は、主としてオージェ崩壊により電子的に脱励起する。生成したオージェ終状態は、価電子軌道に二つの正孔を有する2価分子イオン状態に対応する。従って、オージェ電子とイオンを同時計測することにより、2価分子イオンの電子状態とイオン性解離過程の相関情報を取得することが可能となる。

図2は、同時計測により得られた、オージェ電子スペクトルとイオンの質量分析スペクトルの二次元プロットである。光のエネルギーは、炭素 1s 電子の束縛エネルギー (~290eV) よりも十分に高い330eVに設定された。質量分析スペクトルには生成イオン種がほぼ分離して観測され、十分な分解能をもつことが分かる。一方、オージェ電子スペクトルは、より高分解能で測定されたもの[4]とほぼ同様の形状を示し、主に三つのブロードなピークからなっている様子が見て取れる。

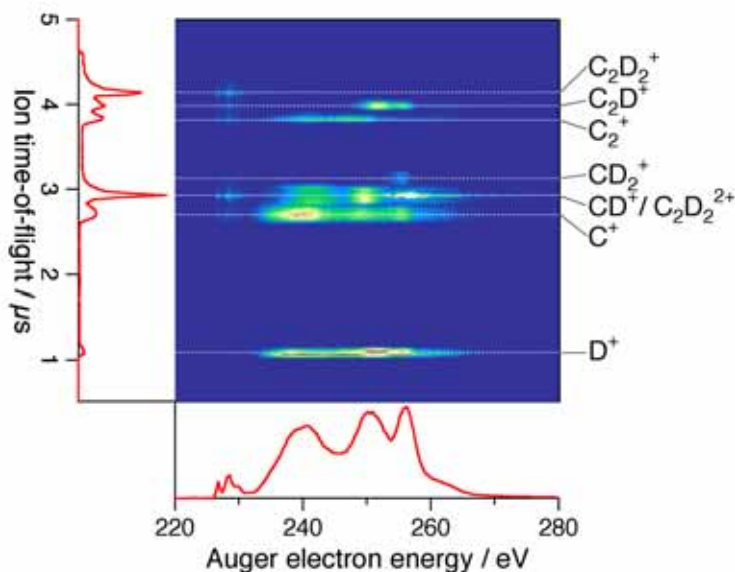


図2. オージェ電子 - イオン同時計測信号の二次元図

二次元プロットから、2価イオン状態に強く依存した解離パターンの変化が明確に読み取れる。例えば、

$D^+$ と $C^+$ の生成に注目すると、どちらのイオン種も、230~260eVに亘る種々の電子状態から生成しているものの、前者は250eV付近の電子状態から最も高効率で生成し、後者はより内部エネルギーの高い2価イオン状態に対応する240eV付近の電子状態から主に生成していることが分かる。二次元プロット中で最も特徴的な構造の一つは、ビニリデンチャンネルと呼ばれる $CD_2^+$ の生成である。今回の測定結果は、 $CD_2^+$ の生成には256eV付近の電子状態のみが関与していることを示唆している。オージェ電子とイオン対の同時計測信号の解析結果、このイオン種は、 $C_2D_2^{2+}$ 、 $CD_2^+$  +  $C^+$ により生成することが見いだされ、アセチレン2価イオンにおけるアセチレン-ビニリデン異性化反応には、特定の電子状態が寄与していることが明らかになった。

### 【参考文献】

- [1] H. F. Schaefer III, Acc. Chem. Res. **12**, 288 (1979).
- [2] A. Hishikawa et al., Phys. Rev. Lett. **99**, 258302 (2007).
- [3] T. Osipov et al., J. Phys. B **41**, 091001 (2008).
- [4] A. Kivimäki et al., J. Phys. B **30**, 4279 (1997).